

(19) 日本国特許庁 (JP)

(11) 特許出願公開

## (12) 公開特許公報 (A)

昭63-144525

(5) Int.Cl.<sup>1</sup>H 01 L 21/314  
21/312

識別記号

府内整理番号

(43) 公開 昭和63年(1988)6月16日

6708-5F  
6708-5F

審査請求 未請求 発明の数 16 (全17頁)

(5) 発明の名称 多層セラミック低温形成方法

(2) 特願 昭62-303430

(2) 出願 昭62(1987)12月2日

優先権主張 (32) 1986年12月3日 (33) 米国(US) (31) 937274

(7) 発明者 ローレン アンドリュ 一 ハルスカ アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドランド, ジェームズ ドライブ 4510

(7) 発明者 キース ウィントン マイケル アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドランド, シーバート 2715

(7) 発明者 レオ ターヘイ アメリカ合衆国, ミシガン, サンフォード, ダブリュ. リバー ロード 2482

(7) 出願人 ダウ コーニング コーポレーション アメリカ合衆国, ステイト オブ ミシガン, ミッドランド (番地なし)

(7) 代理人 弁理士 青木 朗 外4名

## 明細書

## 1. 発明の名称

多層セラミック低温形成方法

## 2. 特許請求の範囲

1. (1) (A) 水素シルセスキオキサン樹脂を溶媒で希釈し、得られる希釈水素シルセスキオキサン樹脂溶液を電子デバイスに塗布し；(B) 該希釈水素シルセスキオキサン樹脂溶液を乾燥して溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上に水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック被膜を付着し；(C) 該被覆された電子デバイスを、150～1000℃の温度で加熱することにより、該水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック被膜を二酸化ケイ素にセラミック化してセラミック又はセラミック様平坦化被膜を生成することにより、電子デバイスを平坦化被膜で被覆し；

(II) 該セラミック又はセラミック様平坦化被膜に、(i) ケイ素窒素含有被膜、(ii) ケイ素炭素含有被膜及び(iii) ケイ素炭素窒素含有被膜よりなる群から選ばれたバッジベーション被膜を施し、

その際、該ケイ素窒素含有被膜を該電子デバイスの平坦化被膜上に施す場合、(a) アンモニアの存在下における、シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物の化学気相堆積法、(b) アンモニアの存在下における、シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物のプラズマ化学気相堆積法及び(c) ケイ素及び窒素含有プレセラミック重合体のセラミック化による群から選ばれた手段により行い、該ケイ素炭素窒素含有被膜を該電子デバイスの平坦化被膜上に施す場合、(1) ヘキサメチルジシラザンの化学気相堆積法、(2) ヘキサメチルジシラザンのプラズマ化学気相堆積法、(3) 炭素数1～6のアルカンあるいはアルキルシランの存在及び更にアンモニアの存在下における、シラン、アルキルシラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物の化学気相堆積法及び(4) 炭素数1～6のアルカンあるいはアルキルシランの存在及び更にアンモニアの存在下における、シラン、アルキルシラン、

ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物のプラズマ化学気相堆積法よりなる群から選ばれた手段により行い、該ケイ素炭素含有被膜を該電子デバイスの平坦化被膜上に施す場合、(i) 炭素数1～6のアルカンあるいはアルキルシランの存在下における、アルキルシラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物の化学気相堆積法及び(ii) 炭素数1～6のアルカンあるいはアルキルシランの存在下における、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物のプラズマ化学気相堆積法よりなる群から選ばれた手段により行い、該セラミック又はセラミック様バッシベーション被膜を生成し：

(III) 該セラミック又はセラミック様バッシベーション被膜に、(i) ケイ素被膜、(ii) ケイ素炭素含有被膜、(iii) ケイ素窒素含有被膜及び(iv) ケイ素炭素窒素含有被膜よりなる群から選ばれたケイ素含有被膜を施し、その際、該ケイ素被膜を該バッシベーション被膜上に施す場合、(a) シラ

ン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物の化学気相堆積法、(b) シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物のプラズマ化学気相堆積法及び(c) ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物の金属アシスト化学気相堆積法よりなる群から選ばれた手段により行い、該ケイ素炭素含有被膜を施す場合、(1) 炭素数1～6のアルカンあるいはアルキルシランの存在下における、シラン、アルキルシラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物の化学気相堆積法及び(2) 炭素数1～6のアルカンあるいはアルキルシランの存在下における、アルキルシラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物のプラズマ化学気相堆積法よりなる群から選ばれた手段により行い、該ケイ素窒素含有被膜を施す場合、(A) アンモニアの存在下における、シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物の化学気相堆積法、

(B) アンモニアの存在下における、シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物のプラズマ化学気相堆積法及び(c) ケイ素及び窒素含有プレセラミック重合体のセラミック化よりなる群から選ばれた手段により行い、又、該ケイ素炭素窒素含有被膜を施す場合、(i) ヘキサメチルジシラザンの化学気相堆積法、(ii) ヘキサメチルジシラザンのプラズマ化学気相堆積法、(iii) 炭素数1～6のアルカンあるいはアルキルシランの存在及び更にアンモニアの存在下における、シラン、アルキルシラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物の化学気相堆積法及び(iv) 炭素数1～6のアルカンあるいはアルキルシランの存在及び更にアンモニアの存在下における、シラン、アルキルシラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物のプラズマ化学気相堆積法よりなる群から選ばれた手段により行い、ケイ素含有被膜を生成して、それにより該電子デバイス上に多層セラミック又はセラミック様

被膜を得ることからなる、

基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法。

2. (I)(A) 水素シルセスキオキサン樹脂を溶媒で希釈し、得られる触媒添加希釈水素シルセスキオキサン樹脂溶液を電子デバイスに塗布し；(B) 該希釈水素シルセスキオキサン樹脂溶液を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上に水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック被膜を付着し；(C) 該被覆された電子デバイスを、150～1000℃の温度で加熱することにより、該水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック被膜を二酸化ケイ素にセラミック化してセラミック又はセラミック様平坦化被膜を生成することにより、電子デバイスを平坦化被膜で被覆し；

(II) 該セラミック又はセラミック様平坦化被膜に、(i) ケイ素窒素含有被膜、(ii) ケイ素炭素含有被膜及び(iii) ケイ素炭素窒素含有被膜よりなる群から選ばれたバッシベーション被膜を施し、

その際、該ケイ素窒素含有被膜を該電子デバイスの平坦化被膜上に施す場合、(a) アンモニアの存在下における、シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物の化学気相堆積法、(b) アンモニアの存在下における、シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物のプラズマ化学気相堆積法及び(c) ケイ素及び窒素含有プレセラミック重合体のセラミック化よりなる群から選ばれた手段により行い、該ケイ素炭素窒素含有被膜を該電子デバイスの平坦化被膜上に施す場合、(1) ヘキサメチルジシラザンの化学気相堆積法、(2) ヘキサメチルジシラザンのプラズマ化学気相堆積法、(3) 炭素数1～6のアルカンあるいはアルキルシランの存在及び更にアンモニアの存在下における、シラン、アルキルシラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物の化学気相堆積法及び(4) 炭素数1～6のアルカンあるいはアルキルシランの存在及び更にアンモニアの存在下における、シラン、アルキルシラン、

ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物のプラズマ化学気相堆積法よりなる群から選ばれた手段により行い、該ケイ素炭素含有被膜を該電子デバイスの平坦化被膜上に施す場合、(i) 炭素数1～6のアルカンあるいはアルキルシランの存在下における、アルキルシラン、シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物の化学気相堆積法及び(ii) 炭素数1～6のアルカンあるいはアルキルシランの存在下における、アルキルシラン、シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物のプラズマ化学気相堆積法よりなる群から選ばれた手段により行い、該セラミック又はセラミック様バッジベーション被膜を生成し、それにより該電子デバイス上に二層セラミック又はセラミック様被膜を得ることからなる。

基体上に二層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法。

以下余白

3. (A) 水素シルセスキオキサン樹脂を溶媒で希釈し、得られる希釈水素シルセスキオキサン樹脂溶液を電子デバイスに塗布することにより、該電子デバイスを平坦化被膜で被覆し；

(B) 該希釈水素シルセスキオキサン樹脂溶液を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上に触媒添加水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック被膜を付着し；

(C) 該被覆された電子デバイスを、150～1000℃の温度で加熱することにより、該水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック被膜を二酸化ケイ素にセラミック化して、該電子デバイス上に単一層のセラミック又はセラミック様平坦化被膜を生成することからなる、

基体上に单一層のセラミック又はセラミック様平坦化被膜を形成する方法。

4. (A) 水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック材料を溶媒で希釈し、得られる希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を電子

デバイスに塗布し、該希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上にプレセラミック被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150～1000℃の温度で加熱して該水素シルセスキオキサン樹脂を二酸化ケイ素にセラミック化することによりセラミック又はセラミック様被膜を生成して、該電子デバイスに被覆を施し；

(B) 反応室中で、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスの存在下で、シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシラン又はこれらの混合物を気相にて150～600℃の温度で分解させることにより、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる、

基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法。

以下余白

5. (A) 水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック材料を溶媒で希釈し、得られる希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上にプレセラミック被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150～1000℃の温度で加熱して該水素シルセスキオキサン樹脂を二酸化ケイ素にセラミック化することによりセラミック又はセラミック様被膜を生成して、該電子デバイスに被覆を施す；

(B) 反応室中で、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスの存在下で、シリコン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシラン又はこれらの混合物及びアンモニアを気相にて150～1000℃の温度で分解させることにより、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素窒素含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる、

セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素炭素含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる、

基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法。

7. (A) 水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック材料を溶媒で希釈し、得られる希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上にプレセラミック被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150～1000℃の温度で加熱して該水素シルセスキオキサン樹脂を二酸化ケイ素にセラミック化することによりセラミック又はセラミック様被膜を生成して、該電子デバイスに被覆を施す；

(B) 反応室中で、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスの存在下で、ヘキ

基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法。

6. (A) 水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック材料を溶媒で希釈し、得られる希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上にプレセラミック被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150～1000℃の温度で加熱して該水素シルセスキオキサン樹脂を二酸化ケイ素にセラミック化することによりセラミック又はセラミック様被膜を生成して、該電子デバイスに被覆を施す；

(B) 反応室中で、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスの存在下で、アルキルシラン、シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシラン又はこれらの混合物、及び炭素数1～6のアルカン又はアルキルシランを気相にて150～1000℃の温度で分解させることにより、セ

サメチルジシラザンを気相にて150～1000℃の温度で分解させることにより、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素炭素窒素含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる、

基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法。

8. (A) 水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック材料を溶媒で希釈し、得られる希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上にプレセラミック被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150～1000℃の温度で加熱して該水素シルセスキオキサン樹脂を二酸化ケイ素にセラミック化することによりセラミック又はセラミック様被膜を生成して、該電子デバイスに被覆を施す；

(B) プレセラミックケイ素窒素含有重合体を溶媒中に希釈し、得られる希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液をセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液を乾燥することにより該溶媒を蒸発させてセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にプレセラミックケイ素窒素含有被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを不活性又はアンモニア含有雰囲気中で150～1000℃の温度で加熱してセラミックケイ素窒素含有被膜を生成させることにより、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素窒素含有材料からなるパッシベーション被膜を施し、

(C) 反応室中で、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスの存在下で、シリラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシリラン、又はこれらの混合物を気相にて150～600℃の温度で分解させることにより、セラミック又はセラミック様被膜が施された該電子デバイスにケイ素

含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる、

基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法。

9. (A) 水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック材料を溶媒で希釈し、得られる希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上にプレセラミック被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150～1000℃の温度で加熱して該水素シルセスキオキサン樹脂を二酸化ケイ素にセラミック化することによりセラミック又はセラミック様被膜を生成して、該電子デバイスに被覆を施し；

(B) プレセラミックケイ素窒素含有重合体を溶媒中に希釈し、得られる希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液をセラミック又はセラミック

様被膜の施された該電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液を乾燥することにより該溶媒を蒸発させてセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にプレセラミックケイ素窒素含有被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを不活性又はアンモニア含有雰囲気中で150～1000℃の温度で加熱してセラミックケイ素窒素含有被膜を生成させることにより、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素窒素含有材料からなるパッシベーション被膜を施し、

(C) 反応室中で、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスの存在下で、シリラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシリラン又はこれらの混合物、及びアンモニアを気相にて190～1000℃の温度で分解させることにより、セラミック又はセラミック様被膜が施された該電子デバイスにケイ素窒素含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる、

基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法。

10. (A) 水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック材料を溶媒で希釈し、得られる希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上にプレセラミック被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150～1000℃の温度で加熱して該水素シルセスキオキサン樹脂を二酸化ケイ素にセラミック化することによりセラミック又はセラミック様被膜を生成して、該電子デバイスに被覆を施し；

(B) プレセラミックケイ素窒素含有重合体を溶媒中に希釈し、得られる希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液をセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液を乾燥することにより該溶媒を蒸発させてセラミック

ク又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にプレセラミックケイ素窒素含有被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを不活性又はアンモニア含有雰囲気中で150～1000℃の温度で加熱してセラミック又はセラミック様ケイ素窒素含有被膜を生成させることにより、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素窒素含有材料からなる平坦化被膜を施し、

(C) 反応室中で、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスの存在下で、アルキルシラン、シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシラン又はこれらの混合物、及び炭素数1～6のアルカン又はアルキルシランを気相にて150～1000℃の温度で分解させることにより、セラミック又はセラミック様被膜が施された該電子デバイスにケイ素炭素含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる、

基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法。

モニア含有雰囲気中で150～1000℃の温度で加熱してセラミック又はセラミック様ケイ素窒素含有被膜を生成させることにより、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素窒素含有材料からなるバッシベーション被膜を施し、

(C) セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスの存在下で、150～1000℃の温度でヘキサメチルジシラザンの化学気相堆積法を行うことにより、セラミック又はセラミック様被膜が施された該電子デバイスにケイ素炭素窒素含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる、

基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法。

12. (A) 水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック材料を溶媒で希釈し、得られる希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を電子

11. (A) 水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック材料を溶媒で希釈し、得られる希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上にプレセラミック被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150～1000℃の温度で加熱して該水素シルセスキオキサン樹脂を二酸化ケイ素にセラミック化することによりセラミック又はセラミック様被膜を生成して、該電子デバイスに被覆を施し、

(B) プレセラミックケイ素窒素含有重合体を溶媒中に希釈し、得られる希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液をセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液を乾燥することにより該溶媒を蒸発させてセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にプレセラミックケイ素窒素含有被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを不活性又はアン

モニア含有雰囲気中で150～1000℃の温度で加熱してセラミック又はセラミック様ケイ素窒素含有被膜を生成させることにより、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にプレセラミック被膜を付着し、該希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上にプレセラミック被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150～1000℃の温度で加熱して該水素シルセスキオキサン樹脂を二酸化ケイ素にセラミック化することによりセラミック又はセラミック様被膜を生成して、該電子デバイスに被覆を施し、

(D) プレセラミックケイ素窒素含有重合体を溶媒中に希釈し、得られる希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液をセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液を乾燥することにより該溶媒を蒸発させてセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にプレセラミックケイ素窒素含有被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを不活性又はアンモニア含有雰囲気中で150～1000℃の温度で加熱してセラミック又はセラミック様ケイ素窒素含有被膜を生成させることにより、セラミック又はセラミック様被膜を生成して、該電子デバイスに被覆を施し、

ラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素窒素含有材料からなる平坦化被膜を施し、

(C) セラミック又はセラミック様被膜の施されたされた該電子デバイスの存在下で、150～1000℃の温度でヘキサメチルジシラザンのプラズマ化学気相堆積法を行うことにより、セラミック又はセラミック様被膜が施された該電子デバイスにケイ素窒素含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる、

基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法。

13. (A) 水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック材料を溶媒で希釈し、得られる希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上にプレセラミック被膜を付着し、該被覆された電子デバイス

を150～1000℃の温度で加熱して該水素シルセスキオキサン樹脂を二酸化ケイ素にセラミック化することによりセラミック又はセラミック様被膜を生成して、該電子デバイスに被覆を施す：

(B) プレセラミックケイ素窒素含有重合体を溶媒中に希釈し、得られる希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液をセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液を乾燥することにより該溶媒を蒸発させてセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にプレセラミックケイ素窒素含有被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを不活性又はアンモニア含有雰囲気中で150～1000℃の温度で加熱してセラミック又はセラミック様ケイ素窒素含有被膜を生成させることにより、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素窒素含有材料からなるバッシベーション被膜を施す、

(C) 炭素数1～6のアルカン又はアルキルシラ

ンの存在及び更にアンモニアの存在下における、シラン、アルキルシラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物の化学気相堆積を行なうことにより、セラミック又はセラミック様被膜が施された該電子デバイスにケイ素窒素含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる、

基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法。

14. (A) 水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック材料を溶媒で希釈し、得られる希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上にプレセラミック被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150～1000℃の温度で加熱して該水素シルセスキオキサン樹脂を二酸化ケイ素にセラミック化す

ることによりセラミック又はセラミック様被膜を生成して、該電子デバイスに被覆を施す：

(B) プレセラミックケイ素窒素含有重合体を溶媒中に希釈し、得られる希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液をセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液を乾燥することにより該溶媒を蒸発させてセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にプレセラミックケイ素窒素含有被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを不活性又はアンモニア含有雰囲気中で150～1000℃の温度で加熱してセラミック又はセラミック様ケイ素窒素含有被膜を生成させることにより、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素窒素含有材料からなる平坦化被膜を施す、

(C) 炭素数1～6のアルカン又はアルキルシランの存在及び更にアンモニアの存在下における、シラン、アルキルシラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシランあるいはそれらの混合物の

プラズマ化学気相堆積を行なうことにより、セラミック又はセラミック様被膜が施された該電子デバイスにケイ素炭素窒素含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる。

基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法。

15. (A) 水素シルセスキオキサン樹脂プレセラミック材料を溶媒で希釈し、得られる希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミック水素シルセスキオキサン樹脂溶媒を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上にプレセラミック被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150～1000℃の温度で加熱して該水素シルセスキオキサン樹脂を二酸化ケイ素にセラミック化することによりセラミック又はセラミック様被膜を生成して、該電子デバイスに被覆を施す；

(B) プレセラミックケイ素窒素含有重合体を溶

媒中に希釈し、得られる希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液をセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液を乾燥することにより該溶媒を蒸発させてセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にプレセラミックケイ素窒素含有被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを不活性又はアンモニア含有雰囲気中で150～400℃の温度で加熱してセラミック又はセラミック様被膜を生成させて、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素窒素含有材料からなる平坦化被膜を施すことにより該電子デバイス上に二層セラミック又はセラミック様被膜を生成することからなる。

基体上に二層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法。

16. (1) 環状シラザン又は環状シラザン混合物と、ハロジシラン類及びハロシラン類よりなる群

から選ばれたケイ素含有物質とを反応させて得たケイ素及び窒素含有プレセラミック重合体を溶媒で希釈し；

(2) 得られる希釈プレセラミック重合体溶媒溶液を基体に塗布し；

(3) 該希釈プレセラミック重合体溶媒溶液を、空気の不存在下で乾燥して該溶媒を蒸発させることにより、該基体上にプレセラミック重合体被膜を付着させ；

(4) 該被覆された基体を、空気の不存在下で加熱してセラミック又はセラミック様被膜を得る。

以上の工程からなる基体をセラミック又はセラミック様ケイ素窒素含有物質で被覆する方法。

17. 基体が電子デバイスである特許請求の範囲第16項記載の方法。

18. 前記被膜が層間誘導体層である特許請求の範囲第1項記載の方法。

以下余白

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子デバイスの表面に薄い多層セラミック又はセラミック様被膜を低温で形成することにより、電子デバイスの保護を促進することに関する。

#### 〔従来技術及びその問題点〕

多様な環境条件下で用いられる電子デバイスには、種々な環境応力の中でも特に、湿気、熱、摩擦に対する耐性を有することが必要である。電子デバイスの信頼性を向上させることのできる電子デバイス用被膜の製造に関して、かなりの研究報告がなされてきた。しかしながら、セラミックパッケージ及び金属パッケージをはじめとする今日までに利用可能な公知の被膜のいずれも、単独では全ての環境応力に対して、電子デバイスを十分に保護することはできない。

電子デバイスに関する故障の共通の原因の一つは、半導体チップの表面パッシベーションにおい

て微小亀裂あるいはボイドが生じ、そのため不純物が侵入することにある。従って、電子デバイスの無機被膜において微小亀裂、ボイドあるいはピンホールの形成を防止する方法が必要とされている。

電子デバイスに施されるバッシベーション被膜は、電子デバイスに侵入し電子信号の伝達を妨害する塩素イオン ( $\text{Cl}^-$ ) 及びナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ) 等のイオン性不純物に対する障壁となる。又、バッシベーション被膜は、湿気及び揮発性有機薬品から電子デバイスを保護するのにも施すことができる。

非晶質ケイ素(以下、「a-Si」と称する)膜に関して、電子産業における種々の用途に用いることについて鋭意研究がなされてきたが、a-Si膜を電子デバイスの環境保護あるいは気密保護に用いることについては知られていない。a-Si膜の形成については、これまでに多数の方法が提案してきた。例えば、非晶質ケイ素膜の製造には、化学気相堆積法(CVD)、プラズマ化学気相堆積法

(plasma enhanced CVD)、反応スパッタリング、イオンプレーティング及び光CVDなどの堆積法が用いられてきた。特に、プラズマCVD法は、工業化され、a-Si膜の付着に広く用いられている。

電子デバイス本体内及び金属化層間の中間層として、基体の平坦化を利用することが当業者において公知である。即ち、グプタ(Gupta)及びチン(Chin) (Microelectronics Processing、第22章、"Characteristics of Spin-On Glass Films as a Planarizing Dielectric"、第349～365頁、アメリカ化学会、1986年)は、ドープあるいはノンドープの $\text{SiO}_2$ ガラス層から成る従来の層間誘電体絶縁層による、金属化層の融離を伴った多層配線系を示した。しかしながら、CVD誘電体膜は、せいぜい、上に被覆される金属化層による連続的で且つ均一なステップ被覆に対して有用でない、基体の形状に相似の被覆を提供するのみである。この不十分なステップ被覆のため、導体ライン中に、不連続点及び薄いスポットが生じ、金属化率の低下のみならずデバイスの信頼性に関する問題を

招くことになる。金属化層間の層間隔離のために、スピニ・オンガラス層が利用されており、その最上層には、後でリソグラフ法によりパターンが形成される。但し、層間誘電体層の平坦化とは異なり、電子デバイス表面のトップコート平坦化は知られていない。

従って、従来技術が教示するように、多くの場合、単一材料では、電子産業の分野で見られるような特殊被膜用途の絶えず増加する要求を満足させることはできない。ミクロ硬度、防湿性、イオン障壁、密着性、展性、引っ張り強度、熱膨張係数等の数多くの被膜特性は、異種被膜の連続層により付与することが必要である。

シラザン等のケイ素及び窒素含有プレセラミック重合体が、ガウル(Gaul)による1983年9月13日発行の米国特許第4,404,153号等多くの特許に開示されている。上記ガウル特許には、塩素含有ジシランを、 $(\text{R}',\text{Si})_2\text{NH}$ (但し、 $\text{R}'$ は、ビニル基、水素、炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基)と接触反応させることによる、 $\text{R}',\text{SiN}$

H-含有シラザン重合体の製造方法が開示されている。ガウルは、又、同特許において、ケイ素炭素窒素含有セラミック材料を製造におけるプレセラミックシラザン重合体の使用を教示している。

又、ガウルは、1982年1月26日発行の米国特許第4,312,970号に開示しているように、オルガノクロロシランとジシラザンを反応させ、得られたプレセラミックシラザン重合体を熱分解して、セラミック材料を製造した。

更に、ガウルは、1982年7月20日発行の米国特許第4,340,619号に開示しているように、塩素含有ジシランとジシラザンとを反応させ、得られたプレセラミックシラザン重合体を熱分解して、セラミック材料を製造した。

一方、キャナディー(Cannady)は、1985年9月10日発行の米国特許第4,540,803号に開示しているように、トリクロロシランとジシラザンとを反応させ、得られたプレセラミックシラザン重合体を熱分解して、セラミック材料を製造した。

又、フライ(Prye)及びコリンズ(Collins)は、

1971年10月26日発行の米国特許第3,615,272号及びフライ等(Frye et al)、ジャーナル・オブ・アメリカン・ソサイアティ(J. Am. Chem. Soc.)、第92巻、第5586頁、1970年において、水素シルセスキオキサン樹脂の生成を教示している。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、電子デバイスの表面に、薄い多層セラミックあるいはセラミック様被膜を低温で形成し、電子デバイスの保護を促進することに関する。即ち、触媒添加水素シルセスキオキサン樹脂とケイ素含有材料、ケイ素及び炭素含有材料、ケイ素及び窒素含有材料、又はケイ素炭素窒素含有材料からなる一種以上のセラミック又はセラミック様被膜から、電子デバイス用被膜を形成する方法に関する。

本発明は、電子デバイス保護用単一層及び多層被膜の低温形成に関する。本発明の単一層被膜は、電子デバイス上へ水素シルセスキオキサン樹脂( $\text{HSiO}_{3/2}$ )の溶媒溶液を付着しセラミック化し

て得られる二酸化ケイ素被膜から成る。本発明の二層被膜は、(1) 電子デバイス上へ水素シルセスキオキサン樹脂( $\text{HSiO}_{3/2}$ )の溶媒溶液を付着させ熱処理によって $\text{SiO}_2$ 含有材料にセラミック化して形成される被膜と、(2) ケイ素含有材料、又はケイ素窒素含有材料、又はケイ素炭素窒素含有材料のトップコートから成る。

電子デバイス上に適用される第1層は、フローコート法、スピンドルコート法、浸漬法、スプレー法等の公知技術を用いて電子デバイス上に塗布される $\text{SiO}_2$ 平坦化及びバッシャベーション被膜である。又、二層被膜の第2層は、アルカン及び/又はアンモニアを加えたあるいは加えないシラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシラン、アルキルシラン、あるいはそれらの混合物のCVD又はプラズマCVDにより得られるケイ素含有材料のハイチック型障壁被膜である。金属アシストCVD法がSudarsanan Varapratの“Silicon-containing Coating and a Method for Their Preparation”という名称を有する並行米国特許出願第835,029

号(1986年2月28日出願)の特許請求の範囲に記載されている。

又、本発明は、電子デバイス保護用三層被膜システムの形成に関する。この被膜システムの第1層は、水素シルセスキオキサン樹脂( $\text{HSiO}_{3/2}$ )の溶媒溶液から得た $\text{SiO}_2$ 含有平坦化被膜であり、この被膜は、加熱処理により、材料のセラミック化が起こり、実質的に $\text{SiO}_2$ 含有材料を生成する。バッシャベーションに用いられる第2層は、プレセラミックケイ素窒素含有重合体被膜のセラミック化により得られるセラミック又はセラミック様被膜、あるいは熱、UV、CVD、プラズマCVD又はレーザ法により付着がなされるケイ素窒素含有層、ケイ素炭素窒素含有層又はケイ素炭素含有層である。本発明の上記三層被膜の第3層は、(a) ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシラン又はこれらの混合物のCVD、プラズマCVD又は金属アシストCVDにより施されるケイ素含有材料、又は(b) ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシラン又はこれらの混合物とアルカン又はアルキルシ

ランとのCVD又はプラズマCVDにより施されるケイ素炭素含有材料、又は(c) ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシラン又はこれらの混合物とアンモニアとのCVD又はプラズマCVDにより施されるケイ素窒素含有材料、又は(d) ヘキサメチルジシラザン又はシラン、アルカン、アルキルシランとアンモニアとの混合物のCVD又はプラズマCVDにより施されるケイ素炭素窒素含有材料から成るトップ被膜である。

本発明は、水素シルセスキオキサン樹脂( $\text{HSiO}_{3/2}$ )の溶媒溶液のセラミック化により得られる二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ 含有)セラミック又はセラミック様被膜を電子デバイス及び集積回路に適用してそのデバイス又は回路を環境から保護することができるとの発見に関する。

本発明の目的の一つは、炭素を含有しない前駆体材料から、基本上にセラミック又はセラミック様平坦化被膜を生成する方法を提供することにある。この目的は、水素シルセスキオキサン樹脂( $\text{HSiO}_{3/2}$ )の溶液を基体上に付着しセラミック化

して用いることにより、本発明の方法で達成することができる。

本発明により被覆される基体の選択は分解容器の雰囲気中の低い分解温度での熱的及び化学的安定性の必要によって制約されるだけである。

本発明のもう1つの目的は、炭素を含有しない前駆体材料から電子デバイス上にセラミック又はセラミック様バッジベーション被膜を生成する方法を提供することにある。この目的は、水素シリセスキオキサン樹脂 ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )。溶液を電子デバイス上に付着しセラミック化して用いることにより、本発明の方法で達成することができる。

更に、本発明は、これらの二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$  含有) セラミック又はセラミック様被膜を、種々のケイ素、炭素及び/又は窒素含有材料とともに被覆することにより、電子デバイス及び他の集積回路を保護することができることについての発見に関する。

本発明による被膜は電子デバイスの環境からの保護のほかに機能的用途においても有用である。

本発明による被膜は誘導体層、トランジスタのようなデバイスを作るドープ誘導体層、キャパシタ及びキャパシタ様デバイスを作るケイ素含有顔料添加バインダ系、多層デバイス、3-D デバイス、シリコン・オン・絶縁体(SOI) デバイス、超格子デバイス、等にも有用である。

本発明で、「セラミック様」とは、残存炭素及び/又は水素が全く含有しないというわけではないが、その他の点ではセラミックに類似の性質を有する熱分解材料を意味する。本発明において、「電子デバイス」は、限定するわけではないが、電子デバイス、シリコン基デバイス、ガリウム砒素デバイス、フォーカルプレーンアレイ、光電子デバイス、光電池、光デバイス、誘電体層、トランジスタ様デバイス製造のためのドープ誘電体層、コンデンサ又はコンデンサ様デバイス、製造のためのケイ素含有顔料添加バインダーシステム、多層デバイス、3-D デバイス、シリコン・オン・インシレータ(SOI) デバイス、超格子デバイス等を含む。

更に、本発明は、プラズマCVD、金属アシスト CVD 法等のCVD 法によりトップコートを形成することから成る、セラミック又はセラミック様材料で被覆された電子デバイス用トップ被膜を形成する方法に関する。

更に、本発明は、(A) 水素シリセスキオキサン樹脂 ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )。を溶媒で低固体濃度に希釈し、得られる希釈水素シリセスキオキサン樹脂溶液を電子デバイスに塗布することにより電子デバイスを平坦化被膜で被覆し；(B) 該希釈水素シリセスキオキサン樹脂溶液を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上に水素シリセスキオキサン樹脂プレセラミック被膜を付着し；(C) 該被覆されたデバイスを、150 ~ 1000℃の温度で加熱することにより、該水素シリセスキオキサン樹脂プレセラミック被膜を二酸化ケイ素にセラミック化し、該デバイス上にセラミック又はセラミック様  $\text{SiO}_2$  平坦化被膜を生成させることからなる、基体上にセラミック又はセラミック様  $\text{SiO}_2$  被膜を形成する方法に関する。

本発明の方法の従来技術の方法に優る利点は、150℃という低温で調製される希釈水素シリセスキオキサン樹脂 ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )。溶液から付着する被膜の安定性にある。従って、本発明の好ましい態様は200 ~ 400℃の温度で被膜を形成する上記の方法にある。この温度範囲は従来技術の温度より著しく低い。

更に、本発明は、(A) 水素シリセスキオキサン樹脂 ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )。を溶媒で希釈し、得られる希釈水素シリセスキオキサン樹脂溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈水素シリセスキオキサン樹脂溶液を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上に水素シリセスキオキサン樹脂プレセラミック被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150 ~ 1000℃の温度で加熱することにより、該水素シリセスキオキサン樹脂プレセラミック被膜を二酸化ケイ素にセラミック化し、該電子デバイス上にセラミック又はセラミック様  $\text{SiO}_2$  平坦化被膜を生成し；(B) 反応室中で、セラミック又はセラミック様被膜の施された該デバイスの存在

下で、シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシラン又はこれらの混合物を気相にて200～600℃の温度で分解させることにより、セラミック又はセラミック様 SiO<sub>2</sub>被膜の施された該電子デバイス上にケイ素含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる、基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法に関する。電子デバイスに平坦化又はバッシャーベーション被膜を施すことは、フローコート、スピンドルコート、スプレー法、浸漬法等により行うことができるが、これらに限定されるものではない。

更に、本発明は、(A) 水素シルセスキオキサン樹脂 (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>を溶媒で希釈し、得られる希釈水素シルセスキオキサン樹脂 (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈水素シルセスキオキサン樹脂溶液 (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上に水素シルセスキオキサン樹脂 (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>、プレセラミック材料被膜を付着し、該被覆された電子デバイス

を150～1000℃の温度で加熱することにより、該水素シルセスキオキサン樹脂 (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>、プレセラミック材料被膜を二酸化ケイ素にセラミック化し、セラミック又はセラミック様被膜を生成し；(B) プレセラミックケイ素窒素含有重合体を溶媒中に希釈し、得られる希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液をセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液を乾燥することにより該溶媒を蒸発させ、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にプレセラミックケイ素窒素含有被膜を付着し、該電子デバイスを不活性又はアンモニア含有雰囲気中で150～1000℃の温度で加熱して該電子デバイス上にセラミック又はセラミック様ケイ素窒素含有被膜を生成することにより、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素窒素含有材料からなるバッシャーベーション被膜を施すことからなる、基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法に関する。

更に、本発明は、(A) 水素シルセスキオキサン樹脂 (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>を溶媒で希釈し、得られる希釈水素シルセスキオキサン樹脂 (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈水素シルセスキオキサン樹脂溶液 (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上に水素シルセスキオキサン樹脂 (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>、プレセラミック材料被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150～1000℃の温度で加熱することにより、該水素シルセスキオキサン樹脂 (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>、プレセラミック材料被膜を二酸化ケイ素にセラミック化してセラミック又はセラミック様被膜を生成し；(B) 反応室中で、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスの存在下で、シラン、アルキルシラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシラン又はこれらの混合物、及び炭素数1～6のアルカン類、アルキルシラン類及びアルキルハロシラン類よりなる群から選ばれた物質を気相にて150～1000℃の温度で分解させることにより、セラミック又はセラミック様被膜の施された

該電子デバイス上にケイ素炭素含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる、基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法に関する。

更に、本発明は、(A) 水素シルセスキオキサン樹脂 (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>を溶媒で希釈し、得られる希釈水素シルセスキオキサン樹脂 (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈水素シルセスキオキサン樹脂溶液 (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上に水素シルセスキオキサン樹脂 (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>、プレセラミック材料被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150～1000℃の温度で加熱することにより、該水素シルセスキオキサン樹脂 (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>、プレセラミック材料被膜を二酸化ケイ素にセラミック化してセラミック又はセラミック様被膜を生成し；(B) プレセラミックケイ素窒素含有重合体を溶媒中に希釈し、得られる希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液をセラミック又はセラミック

様被膜の施された該電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液を乾燥することにより該溶媒を蒸発させてセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にプレセラミックケイ素窒素含有被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを不活性又はアンモニア含有雰囲気中で150～1000℃の温度で加熱してセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素窒素含有材料からなるバッシベーション被膜を施し、(C) 反応室中で、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスの存在下で、シラン、ハロシラン、ハロジシラン若しくはハロボリシラン又はこれらの混合物を気相にて150～600℃の温度で分解させることにより、セラミック又はセラミック様被膜が施された該電子デバイスにケイ素含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる、基体上に多層セラミック又はセラミック

様被膜を形成する方法に関する。

更に、本発明は、(A) 水素シルセスキオキサン樹脂 ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )<sub>n</sub> を溶媒で希釈し、得られる希釈水素シルセスキオキサン樹脂 ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )<sub>n</sub> 溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈水素シルセスキオキサン樹脂溶液 ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )<sub>n</sub> を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上に水素シルセスキオキサン樹脂 ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )<sub>n</sub> プレセラミック材料被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150～1000℃の温度で加熱することにより、該水素シルセスキオキサン樹脂 ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )<sub>n</sub> プレセラミック材料被膜を二酸化ケイ素にセラミック化し、セラミック又はセラミック様被膜を生成し；(B) プレセラミックケイ素窒素含有重合体を溶媒中に希釈し、得られる希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液をセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液を乾燥することにより該溶媒を蒸発させてセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス

上にプレセラミックケイ素窒素含有被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを不活性又はアンモニア含有雰囲気中で150～1000℃の温度で加熱してセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素窒素含有材料からなるバッシベーション被膜を施し、(C) 反応室中で、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスの存在下で、シラン、ハロシラン、ハロジシラン若しくはハロボリシラン又はこれらの混合物とアンモニアとを気相にて150～1000℃の温度で分解させることにより、セラミック又はセラミック様被膜が施された該電子デバイスにケイ素窒素含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる、基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法に関する。

更に、本発明は、(A) 水素シルセスキオキサン樹脂 ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )<sub>n</sub> を溶媒で希釈し、得られる希釈

水素シルセスキオキサン樹脂 ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )<sub>n</sub> 溶液を電子デバイスに塗布し、該希釈水素シルセスキオキサン樹脂溶液 ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )<sub>n</sub> を乾燥させて溶媒を蒸発することにより、該電子デバイス上に水素シルセスキオキサン樹脂 ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )<sub>n</sub> プレセラミック材料被膜を付着し、該被覆された電子デバイスを150～1000℃の温度で加熱することにより、該触媒添加水素シルセスキオキサン樹脂 ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )<sub>n</sub> プレセラミック材料被膜を二酸化ケイ素にセラミック化し、セラミック又はセラミック様被膜を生成し；(B) プレセラミックケイ素窒素含有重合体を溶媒中に希釈し、得られる希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液をセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスに塗布し、該希釈プレセラミックケイ素窒素含有重合体溶液を乾燥することにより該溶媒を蒸発させてセラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスを不活性又はアンモニア含有雰囲気中で150～1000℃の温度で加

熱してセラミック又はセラミック様ケイ素窒素含有被膜を生成することにより、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素窒素含有材料からなるバッシベーション被膜を施し、(C) 反応室中で、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイスの存在下で、シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロボリシラン、アルキルシラン又はこれらの混合物、と炭素数1～6のアルカン又はアルキルシランとを気相にて150～1000℃の温度で分解させることにより、セラミック又はセラミック様被膜の施された該電子デバイス上にケイ素炭素含有被膜を施し、多層セラミック又はセラミック様被膜で被覆された電子デバイスを得ることからなる、基体上に多層セラミック又はセラミック様被膜を形成する方法に関する。

本発明において、水添シリセスキオキサン樹脂( $(HSiO_{2.5})_n$ )は、n-ヘプタンあるいはトルエン等の溶媒で希釈される(例えば、0.1～10重量%)。その後、得られたプレセラミック溶媒溶液を、電

子デバイスに塗布し、周囲条件下で乾燥して溶媒を蒸発させる。電子デバイスへのプレセラミック重合体溶液の塗布は、スピンドルコート、浸漬法、スプレー法あるいはフローコートにより行うことができるが、これらの方針に限定されるものではない。これによりプレセラミック重合体被膜が電子デバイスに付着し、被覆された電子デバイスを、例えば、400℃で約1時間加熱すると、被膜がセラミック化される。このようにして、2μm未満(即ち約3000～5000Å)の薄いセラミック又はセラミック様平坦化被膜が電子デバイス上に生成する。生成した平坦化被膜は、次に、本発明によるケイ素窒素含有セラミック又はセラミック様バッシベーション被膜あるいはCVDで施したケイ素含有被膜、ケイ素炭素含有被膜ケイ素窒素含有被膜、若しくはケイ素炭素窒素含有被膜あるいはこれらの被膜の組み合わせにより被覆される。

本発明における複合被膜の第二及びバッシベーションケイ素窒素含有層は、イオン性不純物に対する耐性を付与する。本発明に用いられる好まし

いプレセラミックケイ素窒素含有重合体は、この技術分野において公知のものでよく、例えば、シラザン類、ジシラザン類、ポリシラザン類、環状シラザン類及び他のケイ素窒素含有物質が挙げられるがこれらのものには限定されない。本発明に用いられる好ましいプレセラミックケイ素窒素含有重合体は、高温でセラミック又はセラミック物質に変わることのできるものでなければならない。又、プレセラミックシラザン重合体及び/又は他のケイ素及び窒素含有物質の混合物も本発明に用いることができる。本発明において用いるのに好ましいプレセラミックシラザン重合体あるいはポリシラザン類としては、例えば、米国特許第4,312,970号(1982年1月26日発行)、米国特許第4,340,619号(1982年7月20日発行)、米国特許第4,395,460号(1983年7月26日発行)及び米国特許第4,404,153号(1983年9月13日発行)においてガウルにより記載されているポリシラザン類が挙げられる。又、米国特許第4,482,689号(1984年11月13日発行)においてハルスカ

(Haluska)により記載されているもの、米国特許第4,397,828号(1983年8月9日発行)においてセイファース等(Seyferth et al)により記載されているもの及び米国特許第4,482,669号(1984年11月13日発行)においてセイファース等(Seyferth et al)により記載されているものも好ましいポリシラザン類として挙げられる。本発明において用いるのに好ましい他のポリシラザン類として、例えば、米国特許第4,540,803号(1985年9月10日発行)、米国特許第4,535,007号(1985年8月13日発行)及び米国特許第4,543,344号(1985年9月24日発行)においてキャナディ(Cannady)により開示されているもの、及び1984年9月21日出願の米国特許出願第652,939号においてバニー等(Baney et al)により記載されているものを挙げることができる。又、 $H_2SiX_2$ (但し、Xはハロゲン原子を示す)と $NH_3$ との反応により得られるジヒドリドシラザン重合体も本発明において好ましく用いられる。これらの( $H_2SiONH_3$ )重合体は、この技術分野においてよく知られているものであ

るが、今まで電子デバイスの保護には用いられたことはなかった(例えば、1983年8月9日発行の米国特許第4,397,828号参照)。

更に、本発明において、電子デバイスの保護に有効なケイ素窒素含有重合体物質として、環状シラザン類とハロゲン化ジシラン類の反応から誘導した新規なプレセラミック重合体、及び環状シラザン類とハロシラン類の反応から誘導した新規なプレセラミック重合体が挙げられる。これらの物質は、ローレン・エイ(Loren A)により出願された"Novel Preceramic Polymers Derived From Cyclic Silazanes And Halogenated Disilanes And A Method For Their Preparation"と題した米国特許出願第926,145号及び"Novel Preceramic Polymers Derived From Cyclic Silazanes And Halosilanes And A Method For Their Preparation"と題した米国特許出願第926,607号に開示され且つ特許請求の範囲に記載されている。環状シラザン類及びハロシラン類及び/又はハロゲン化ジシラン類より誘導された上記の新規なプレセラミック

ケイ素窒素含有重合体も、プレセラミック重合体のセラミック化に必要な温度に耐えることできるよう基体を保護するのに有効である。更に他のケイ素及び/又は窒素含有物質も本発明に好ましく使用することができる。

本発明において、ケイ素及び窒素を含有するプレセラミック重合体は、低固形分濃度(例えば、0.1~5重量%)までトルエン又はn-ヘプタン等の溶媒で希釈する。得られるケイ素窒素含有重合体溶媒溶液を、予めセラミック化した  $\text{SiO}_2$  含有物質で被覆した電子デバイスに塗布し、その後、不活性雰囲気あるいはアンモニア含有雰囲気で乾燥して溶媒を蒸発させる。これによりプレセラミック重合体被膜が付着し、被覆された電子デバイスをアルゴン雰囲気中で最大400℃の温度で約1時間加熱することによりこの膜をセラミック化する。このようにして、2μm未満(即ち、約3000~5000Å)の薄いセラミック又はセラミック様バッシベーション被膜を、該電子デバイス上に生成する。

このケイ素窒素含有プレセラミック重合体をセラミック化あるいは部分的にセラミック化するのに好ましい温度範囲は、200~400℃である。ケイ素窒素含有プレセラミック重合体をセラミック化するためのより好ましい温度範囲は、300~400℃である。しかしながら、ケイ素窒素含有被膜のセラミック化あるいは部分セラミック化のために熱を加える方法は、従来の熱的方法には限られない。本発明において、平坦化及びバッシベーション被膜として有用なケイ素窒素含有重合体被膜は、例えば、レーザビームの照射等他の放射手段により硬化してもよい。又、本発明におけるセラミック化温度は400℃には限定されない。即ち、最大1000℃あるいは少なくとも1000℃を含む温度を使用してのセラミック化法は、当業者において公知であり、基体がそのような温度に耐えうることができる場合には本発明において使用することができる。

本発明において、「硬化」とは、固体の高分子セラミック又はセラミック様被膜物質が生成する

までの加熱による出発物質の共反応及びセラミック化又は部分セラミック化を意味する。

一方、本発明の三層被覆において、第二及びバッシベーション被膜は、ケイ素窒素含有物質、ケイ素炭素窒素含有物質、及びケイ素炭素含有物質よりなる群から選ばれたものでよい。ケイ素窒素含有物質は、シラン、ハロシラン類、ハロボリシラン類又はハロジシラン類とアンモニアを反応させて得られる反応生成物のCVD又はプラズマCVDにより適用する。又、ケイ素炭素含有物質は、シラン、アルキルシラン、ハロシラン類、ハロボリシラン類又はハロジシラン類と炭素数1~6のアルカン又はアルキルシランを反応させて得られる反応生成物のCVD又はプラズマCVDにより適用する。一方、ケイ素炭素窒素含有物質は、ヘキサメチルジシラザンのCVD若しくはPECVD、又はシラン、アルキルシラン、炭素数1~6アルカンとアンモニアとからなる混合物のCVD若しくはPECVDにより適用する。

又、本発明の複合被膜のケイ素含有第三層、即

ちトップコートは、前出米国特許出願第835,029号の特許請求の範囲に記載されている上記の金属アシストCVD法、又は従来の非金属アシストCVD若しくはプラズマCVD法により、比較的低い反応温度で得ることができる。金属アシストCVD法は、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiBr}_4$ 、 $\text{HSiI}_3$ 、 $\text{HSiCl}_3$ 及び $\text{HSiBr}_3$ から被膜を堆積するのに特に適している。本発明により被覆すべき基体及び電子デバイスは、分解容器の雰囲気における低い分解温度での基体の熱的及び化学的安定性の必要性によってのみ制限される。

本発明の方法により、セラミック化した水素シリセスキオキサン樹脂( $\text{HSiO}_{1-x/2}$ )。材料及びセラミック化したケイ素窒素含有材料で被覆した電子デバイス上にケイ素含有トップコートが施される。この厚みは、還元されるハロゲン化ケイ素の濃度により、任意に変えることができる。本発明のトップコートは、公知の方法により付着することができる。

#### 以下余白

被膜の特異な利点は、電磁線が被覆した電子デバイスに入ったり出たりすることのできるフォーカルプレーンアレイ、光起電電池あるいは光電子デバイスに利用できる点にある。

#### (実施例)

以下、本発明を次に示す例により更に説明するが、特許請求の範囲はこれらのものに限定されない。

##### 例1

1971年10月26日発行のフライ(Frye)等による米国特許第3,615,272号に記載の方法により製造される水素シリセスキオキサン樹脂を含有するプレセラミック重合体を、1重量%の低固形分濃度となるようにn-ヘプタンに希釈した。次に、プレセラミック重合体溶媒溶液を、フローコート法によりCMOS電子デバイス上に塗布し、60分間乾燥して溶媒を蒸発させた。水素シリセスキオキサン樹脂を、上記の被覆した電子デバイスを2インチのリンドベルグ炉中で約60分間400°Cで加熱すること

#### (発明の効果)

本発明の方法により生成される被膜は、欠陥密度が低く、電子デバイスの保護被膜、耐蝕及び耐摩耗被膜、耐熱性及び耐温性被膜、 $\text{Na}^+$ 及び $\text{Cl}^-$ 等のイオン性不純物に対する拡散障壁並びに誘電体層として役立つ。本発明によるケイ素窒素含有セラミック又はセラミック様被覆は電子デバイス本体内及び金属化層間の中間絶縁体層として有用であり、スピンド・オン・ガラス層の代りに用いることができる。

本発明による被膜は電子デバイスの環境からの保護のほかに機能的用途にも有用である。また、この被膜は、誘電体層、トランジスタ様デバイス製造用ドープ誘電体層、コンデンサ及びコンデンサ様デバイス製造用のケイ素含有顔料添加バインダシステム、多層デバイス、3-Dデバイス、シリコン・オン・インシュレータ(SOI)デバイス並びに超格子装置、としても有用である。

本発明により製造される被膜の他の特有な点は、電磁線に対する透明性にある。従って、本発明の

により、セラミック化し、電子デバイス上に $\text{SiO}_2$ 含有膜を形成した。

##### 例2

例1の1重量%の被膜溶液でRCA 4011 CMOS電子デバイスをフローコートした。その被膜を空气中で10分間乾燥した後、400°C 1時間で熱硬化させた。これによって電子デバイス上に厚み2μm未満(即ち、約4000Å)のセラミック又はセラミック様 $\text{SiO}_2$ 含有平坦化被膜が形成された。

##### 例3

米国特許第4,540,803号の例1に記載されているキャナディの方法により製造したプレセラミックシラザン重合体を、0.1重量%となるようにトルエンで希釈した。その後、このプレセラミックシラザン重合体溶媒溶液を、例1及び2の被覆電子デバイスにフローコート法により塗布し、空気の不存在下で乾燥して溶媒を蒸発させた。これにより、プレセラミック重合体バッファーション被膜が付着した。この被覆した電子デバイスを、アルゴン雰囲気下で約1時間400°Cで加熱すること

により、被膜をセラミック化した。このようにして、 $2 \mu$ m 未満（即ち、約3000 Å）の薄いケイ素窒素含有セラミック又はセラミック様バッジベーション被膜を電子デバイス上に生成した。

例4

米国特許第4,482,689号の例13に記載されているハルスカ(Haluska)の方法により製造した、約5%のチタンを含有するプレセラミックシラザン重合体を、例3と同様の方法により、被覆電子デバイスにフローコート法により塗布し、乾燥して溶媒を蒸発させた。これにより、ケイ素窒素含有プレセラミック重合体被膜が付着した。この被覆したデバイスを、アルゴン雰囲気下で約1時間最高400°Cの温度で加熱することにより、被膜をセラミック化した。このようにして、 $2 \mu$ m 未満（即ち、約3000 Å）の薄いケイ素窒素含有セラミック又はセラミック様バッジベーション被膜を電子デバイス上に生成した。

例5

米国特許第4,395,460号の例1に記載されてい

るガウル(Gaul)の方法により製造したプレセラミックシラザン重合体を、例3の手順により、SiO<sub>2</sub>含有被膜を施した電子デバイス上に塗布し、乾燥して溶媒を蒸発させた。これによりプレセラミック重合体被膜が付着した。この被覆した電子デバイスを、アルゴン雰囲気下で約1時間最高400°Cの温度で加熱することにより、被膜をセラミック化した。このようにして、 $2 \mu$ m 未満（即ち、約3000 Å）の薄いケイ素窒素含有セラミック又はセラミック様バッジベーション被膜を電子デバイス上に生成した。

例6

米国特許第4,397,828号の例1に記載されているセイフェルス(Seyferth)の方法により製造したジヒドリドシラザン重合体の1~2重量%ジエチルエーテル溶液を、例1の方法により予め被覆を施した電子デバイス上にフローコート法により塗布した。この被覆電子デバイスを窒素雰囲気下で400°Cの温度で1時間加熱した。CMOS回路試験機により、上記の被覆及び熱分解処理がデバイスの

機能に全く影響を及ぼさないことが確認された。この被覆を施した電子デバイスは、4時間半以上の間0.1MNaCl溶液への暴露に耐え回路の故障を起こさなかった。一方、保護を施さないCMOSデバイスは、1分未満の間の0.1MNaCl溶液への暴露の後故障してその機能を果たさなくなる。

例7

例1~6の平坦化及びバッジベーション被覆を施した電子デバイス上に、次のようにして障壁被膜を施した。即ち、500トル(Torr)のヘキサフルオロジシランを、予めセラミック化したケイ素窒素含有物質被膜を施した電子デバイスとともにバイレックスガラス製反応容器に導入した。ヘキサフルオロジシランは、大気に触れないようにしてガラス容器に移送した。その後、この反応容器を、真空ラインに取りつけ、内部を排気し、容器をガス・酸素トーチを用いて真空下で完全に加熱した。容器を天然ガス・酸素トーチを用いてシールし、炉中で30分間約360°Cの温度で加熱した。この時に、出発物質であるヘキサフルオロジシランが分

解し、予め被覆した電子デバイス上にケイ素含有トップコートが形成した。反応副生成物である種々のハロシラン及び未反応出発物質を、容器を再び真空ラインに取りつけたのち排気して除去した。その後、出発物質であるヘキサフルオロジシランの分解によりケイ素含有トップコートを施したセラミック被覆電子デバイスを取り出した。

例8

例7と同様の操作により、ジクロロジシランを、セラミック又はセラミック様ケイ素窒素含有材料で被覆した電子デバイスの存在下で熱分解した。これにより、アモルファスケイ素含有トップコートが、セラミック又はセラミック様被膜を施した電子デバイス上に付着した。この被覆電子デバイスを試験したところ、全ての電子回路が動作可能であった。

以下余白